

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年3月29日 (29.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/034653 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 232/08 (2006.01) *C08F 6/06* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/316840

(22) 国際出願日: 2006年8月28日 (28.08.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-275826 2005年9月22日 (22.09.2005) JP
特願2005-369362 2005年12月22日 (22.12.2005) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 石黒淳 (ISHIGURO, Atsushi) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 奥野晋吾 (OKUNO, Shingo) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 角替靖男 (TSUNOGAE, Yasuo) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 山口巖, 外 (YAMAGUCHI, Iwao et al.); 〒1410022 東京都品川区東五反田二丁目3番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— 発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: NORBORNE COMPOUND ADDITION POLYMER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, MOLDED ARTICLE COMPRISING THE POLYMER, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: ノルボルネン化合物付加重合体、その製造方法、該重合体からなる成形品、及びその用途

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide: a norbornene compound addition polymer which has excellent heat resistance and suffers no decrease in the excellent transparency and mechanical properties even when exposed to high temperatures during molding, processing, or use; and a process for producing the polymer. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The norbornene compound addition polymer comprises, as an essential ingredient, repeating structural units derived from a substituted norbornene compound monomer, wherein the total content of atoms of the transition metals in Group 10 of the Periodic Table, halogen atoms, phosphorus atoms, aluminum atoms, boron atoms, and sulfur atoms is 50 wt. ppm or lower. The process for producing a norbornene compound addition polymer comprises bringing a norbornene compound addition polymer comprising, as an essential ingredient, repeating structural units derived from a substituted norbornene compound monomer into contact with an ion-exchanging lamellar inorganic compound.

WO 2007/034653 A1

(57) 要約: 【課題】耐熱性に優れ、成形、加工及び使用時に高温に曝されてもその優れた透明性及び機械的特性が低下することがないノルボルネン化合物付加重合体、その製造方法、及びそれからなる成形品、更にその用途を提供する。【解決手段】置換基を有するノルボルネン化合物単量体に由来する繰返し構造単位を必須成分とするノルボルネン化合物付加重合体であって、周期表第10族遷移金属原子、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子及びイオウ原子の合計含有量が、50重量ppm以下であるノルボルネン化合物付加重合体。置換基を有するノルボルネン化合物単量体に由来する繰返し構造単位を必須成分とするノルボルネン化合物付加重合体を、イオン交換性層状無機化合物と接触させるノルボルネン化合物付加重合体の製造方法。

明 細 書

ノルボルネン化合物付加重合体、その製造方法、該重合体からなる成形品、及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、熱劣化促進物質含有量の少ないノルボルネン化合物付加重合体、その製造方法、該重合体からなる成形品、及びその用途に関する。より詳しくは、高温環境下でも透明性及び機械的特性が低下することがないノルボルネン化合物付加重合体、その製造方法、それを用いた成形品、及びその用途に関する。

背景技術

[0002] レンズ等の光学部品、液晶表示素子やEL表示素子基板等のディスプレイ基板、バックライト、導光板等の光学材料に対して、近年、軽量化、小型・高密度化の要求が高まっている。ところが、従来、この分野において用いられてきた無機ガラスは、割れやすい、柔軟性に欠ける、比重が大きい、加工性が悪い等の欠点を有している。このため、無機ガラスを透明樹脂で代替することが検討されている。

樹脂を光学材料の用途に用いるに当たっては、透明性以外にも耐熱性、耐薬品性、低吸水性等の面において非常に高い性能が求められる。例えば、樹脂を表示素子基板の材料として用いる場合、金属又は金属酸化物薄膜を積層する工程における高温での加工時に、熱変形や着色による透明性の低下がないことが要求される。

しかし、従来、光学材料に用いられてきたアクリル樹脂やポリカーボネート樹脂では、耐熱性や低吸水性が不十分であり、使用に耐えなかった。

[0003] これに対して、耐熱性、耐薬品性、低吸水性及び光学特性を満足させ得る樹脂として、ノルボルネン化合物付加重合体が提案され、この重合体を液晶基板材料等の光学材料として使用することが提案されている(特許文献1及び2)。

ノルボルネン化合物付加重合体は、ガラス転移温度(T_g)が、通常、250°C以上と高いので、高温加工時の耐熱変形性に優れた材料である。しかしながら、重合体中に残存する重合触媒により、高温時の熱劣化による着色が起こり、透明性が低下するという問題点があった。

[0004] この重合触媒によって引き起こされる問題を解決するために、考えられる方法の一つは、重合触媒残渣を重合体から除去することである。

この考えに基づき、重合触媒残渣を酸性水溶液等で洗浄除去する方法、吸着剤に吸着させる方法、イオン交換樹脂により除去する方法、キレート化合物を添加してキレート化物としてろ過除去する方法、貧溶媒で凝固除去する方法が試みられているが(例えば、特許文献3、4及び5)、着色や透明性低下の問題が起こらない程度にまで重合触媒残渣を低減させることはできていない。

[0005] 考えられる方法のもう一つは、重合に使用する触媒量を低減することである。

非特許文献1には、極めて少量の触媒を用いて無置換のノルボルネンを重合できるとの記載がある。しかしながら、無置換のノルボルネンの単独重合体は、一般溶剤に不溶のポリマーであるため、シートやフィルムに成形できないという問題点を有している。

特許文献6には、極めて高活性な重合触媒を用いることにより、触媒除去工程なしに透明なフィルムを作製することができるとの報告がある。しかしながら、このフィルムは、200°C以上の高温に曝されると着色し、機械的強度が大幅に低下するという問題点を有している。

このように、高温環境下での成形、加工及び使用に耐え得る、高い透明性と機械的特性とを有するノルボルネン化合物付加重合体は、これまで知られていない。

[0006] 特許文献1:特開平5-61026号公報(米国特許第5, 334, 424号明細書)

特許文献2:特開2002-114826号公報(米国特許第6, 639, 021号明細書)

特許文献3:特開2005-48060号公報

特許文献4:特開2005-126514号公報

特許文献5:特開2004-307603号公報

特許文献6:国際公開第2004/035636号パンフレット

非特許文献1:オルガノメタリックス(Organometallics)、2001年、第20巻、p. 280

2

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明の目的は、耐熱性に優れ、成形、加工及び使用時に高温に曝されてもその優れた透明性及び機械的特性が低下することがないノルボルネン化合物付加重合体、その製造方法、及びそれからなる成形品、更にその用途を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記目的を達成するために銳意研究を行った結果、特定の化合物によってノルボルネン化合物付加重合体溶液を処理することにより、ノルボルネン化合物付加重合体から重合触媒残渣等の不純物を効率よく除去できることを見出し、更に得られた重合触媒残渣、特にハロゲン原子やリン原子の極めて少ないノルボルネン化合物付加重合体は、耐熱性に優れ、高温に曝されても優れた透明性及び機械的強度を維持できることを見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

[0009] かくして本発明によれば、置換基を有するノルボルネン化合物単量体に由来する繰返し構造単位を必須成分とするノルボルネン化合物付加重合体であって、周期表第10族遷移金属原子、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子及びイオウ原子の合計含有量が、50重量ppm以下であるノルボルネン化合物付加重合体が提供される。

前記本発明のノルボルネン化合物付加重合体において、ハロゲン原子の含有量が30重量ppm以下であることが好ましい。

また、前記本発明のノルボルネン化合物付加重合体において、リン原子の含有量が1重量ppm以下であることが好ましい。

前記本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、周期表第10族遷移金属原子、ハロゲン原子及びリン原子を必須成分とする触媒を使用して重合されたものであることが好ましい。

前記本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、パラジウム、ハロゲン原子及びリン原子を必須成分とする触媒を使用して重合されたものであることが、より好ましい。

[0010] 本発明によれば、置換基を有するノルボルネン化合物単量体に由来する繰返し構造単位を必須成分とするノルボルネン化合物付加重合体とイオン交換性層状無機

化合物とを有機溶媒中で接触させることからなる上記のノルボルネン化合物付加重合体の製造方法が提供される。

前記ノルボルネン化合物付加重合体の製造方法において、ノルボルネン化合物付加重合体とイオン交換性層状無機化合物との有機溶媒中での接触を水素雰囲気下で行なうことが好ましい。

本発明のノルボルネン化合物付加重合体の製造方法において、イオン交換性層状無機化合物が、アルミニウム並びに(マグネシウム及び／又は鉄)を構成元素として含有するイオン交換性層状無機化合物であることが好ましい。

[0011] 更に、本発明によれば、上記本発明のノルボルネン化合物付加重合体からなる成形品が提供される。

本発明の成形品は、シート又はフィルムの形態を有するものであることができる。

本発明の成形品は、透明導電膜が積層されているシート又はフィルムの形態を有するものであることができる。

[0012] 更に、本発明によれば、本発明のノルボルネン化合物付加重合体からなるカラーフィルター用基板が提供される。

本発明のカラーフィルター用基板は、シート又はフィルムの形態を有するものであることができる。

更に、本発明によれば、上記カラーフィルター用基板を用いてなるカラーフィルターが提供される。

更に、本発明によれば、上記本発明のノルボルネン化合物付加重合体からなる成形品からなる光学部品、電気絶縁部品、電気・電子部品、電子部品封止剤、医療用器材又は包装材料が提供される。

[0013] 本発明によれば、透明導電膜が積層された又は積層されていない本発明のノルボルネン化合物付加重合体のシート又はフィルムから成る液晶表示基板が提供される。

また、本発明によれば、透明導電膜が積層された又は積層されていない本発明のノルボルネン化合物付加重合体のシート又はフィルムの少なくとも片面に、接着層を介して又は介さないで偏光膜を積層して成る偏光フィルムが提供される。

また、本発明によれば、透明導電膜が積層された又は積層されていない、少なくとも一方向に1.1～4倍の延伸倍率で延伸された、本発明のノルボルネン化合物付加重合体のシート又はフィルムから成る位相差フィルムが提供される。

発明の効果

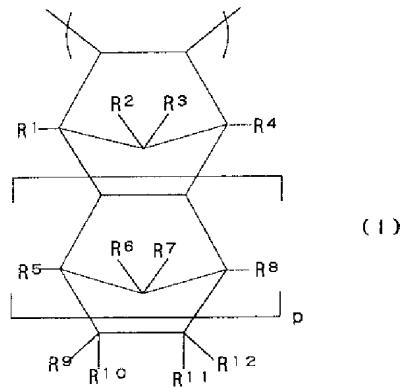
[0014] 本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、耐熱性に優れ、高温に曝されても優れた透明性及び機械的強度を維持できる。このノルボルネン化合物付加重合体は、カラーフィルター用基板等の光学部品のほか、電気絶縁部品、電気・電子部品、電子部品封止剤、医療用器材又は包装材料等の成形品の材料として、有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] [ノルボルネン化合物付加重合体]

本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、一般式(I)で示される繰返し構造単位を必須成分とする。

[0016] [化1]



[0017] 一般式(I)において、R¹～R¹²は、互いに独立に、水素原子;酸素原子、窒素原子もしくはケイ素原子を含む官能基;又は前記官能基を有していてよい炭素数1～20の炭化水素基である。但し、R¹～R¹²の全てが同時に水素原子であることはない。更に、R⁹～R¹²は、互いに結合して单環又は縮合環を形成していても構わない。pは、0又は正の整数である。

なお、pは0～3が好ましく、0～2がより好ましく、0～1が特に好ましい。

[0018] 上記官能基の具体例としては、ヒドロキシル、アルコキシル、アリールオキシ、カルボニル、ヒドロキシカルボニル、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、酸

無水物等の酸素原子を含む官能基;アミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ、シアノ等の窒素原子を含む官能基;アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、アリールアミノカルボニル等の酸素原子と窒素原子とを含む官能基;シリル、アルキルシリル、アリールシリル等のケイ素原子を含む官能基;アルコキシリル、アリールオキシリル等のケイ素原子と酸素原子とを含む官能基;を挙げることができる。

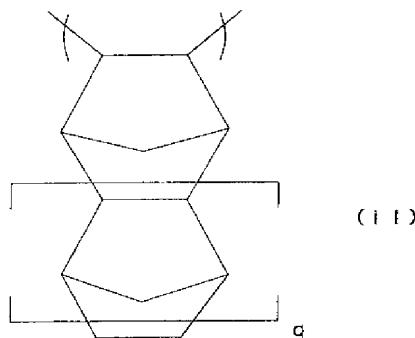
上記官能基は、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子及びイオウ原子を含まないものであることが好ましい。

また、上記炭素数1～20の炭化水素基は、アルキル基、アルケニル基及びアリール基のいずれでもよい。

なお、一般式(I)で示される繰返し構造単位の含有量は、好ましくは1～99モル%、より好ましくは2～50モル%である。

[0019] 本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、一般式(II)で示される繰返し構造単位を有していてもよいが、一般式(I)および一般式(II)で示される繰返し構造単位を合計で70モル%以上含有することが好ましく、90モル%以上含有することがより好ましく、95モル%以上含有することがさらに好ましく、100モル%含有することが特に好ましい。

[0020] [化2]

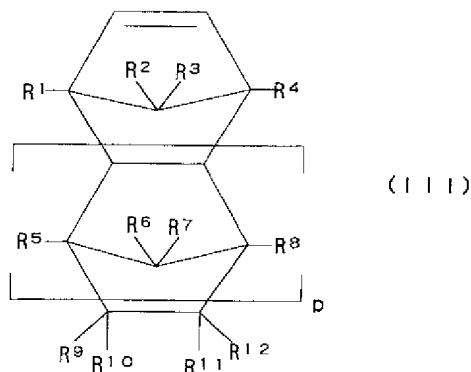


[0021] 一般式(II)において、qは0又は正の整数である。

なお、qは0～3が好ましく、0～2がより好ましく、0～1が特に好ましい。

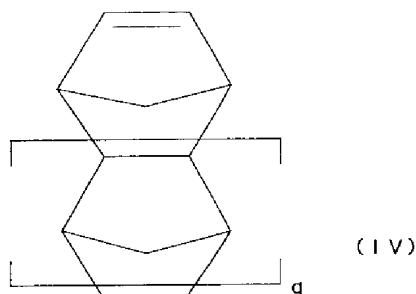
[0022] ノルボルネン化合物付加重合体は、一般式(III)で表される、置換基を有するノルボルネン化合物单量体を付加重合させることにより得ることができる。このとき、一般式(IV)で表されるノルボルネン单量体を共重合させてもよい。

[0023] [化3]



[0024] 一般式(III)中のR¹～R¹²及びpは、一般式(I)におけると同様である。

[0025] [化4]



[0026] 一般式(IV)中のqは、一般式(II)におけると同様である。

[0027] 本発明で使用するノルボルネン化合物単量体は、一般式(III)又は(IV)において、p及びqが0であるビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン類、並びにp及びqが1であるテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン類のいずれであってもよく、更にp及びqが2以上のものであってもよい。

[0028] ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン類の具体例としては、以下の単量体を挙げることができます。

2-ノルボルネン(置換基を有しないビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン);5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-デシル-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシル-2-ノルボルネン、5-シクロペンチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、

5-シクロヘキセニル-2-ノルボルネン、5-シクロヘキセニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン等の炭化水素置換基を有するビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン類; テトラシクロ[9. 2. 1. 0^{2, 10}. 0^{3, 8}]テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン('1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレン'ともいう。)、テトラシクロ[10. 2. 1. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}]ペンタデカ-4, 6, 8, 13-テトラエン('1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9, 9a, 10-ヘキサヒドロアントラセン'ともいう。)、ジシクロペントジエン、メチルジシクロペントジエン、ジヒドロジシクロペントジエン(トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカ-8-エン)等の、一般式(III)においてR⁹～R¹²が互いに結合して単環又は縮合環を形成しているビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン類;

[0029] 5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物等のヒドロキシカルボニル基又は酸無水物基を有するビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン類;
 5-ヒドロキシ-2-ノルボルネン、5-ヒドロキシメチル-2-ノルボルネン、5, 6-ジ(ヒドロキシメチル)-2-ノルボルネン、5, 5-ジ(ヒドロキシメチル)-2-ノルボルネン、5-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)-2-ノルボルネン、5-メチル-5-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)-2-ノルボルネン等のヒドロキシル基を有するビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン類;

[0030] 5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル等のアルコキシカルボニル基を有するビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン類;
 5-ノルボルネン-2-カルバルデヒド等のヒドロカルボニル基を有するビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン類;
 3-メトキシカルボニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸等のアルコキシカルボニル基とヒドロキシカルボニル基とを有するビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン類;

[0031] 酢酸5-ノルボルネン-2-イル、酢酸2-メチル-5-ノルボルネン-2-イル、アクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、メタクリル酸5-ノルボルネン-2-イル等のカルボニルオキシ基を有するビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン類;

5-ノルボルネン-2-カルボニトリル、5-ノルボルネン-2-カルボキサミド、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸イミド等の窒素原子を含む官能基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン類；

[0032] 5-トリメトキシシリル-2-ノルボルネン、5-トリエトキシシリル-2-ノルボルネン等のケイ素原子を含む官能基を有するビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン類；

[0033] テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン類の具体例としては、以下の単量体を挙げることができる。

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン(置換基なし)；9-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-エチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-シクロヘキシルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-メチレンテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-エチリデンテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-ビニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-プロペニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-シクロヘキセニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-シクロヘキセニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン、9-フェニルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン等の炭化水素置換基を有するテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-エン類；

[0034] テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸メチル等のアルコキシカルボニル基を有するテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン類；

テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4,5-ジカルボン酸、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4,5-ジカルボン酸無水物等のヒドロキシカルボニル基又は酸無水物基を有するテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン類；

[0035] テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-メタノール、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン-4-オール等のヒドロキシル基を有するテトラ

シクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー9-エン類；

テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー9-エン-4-カルバルデヒド等のヒドロカルボニル基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー9-エン類；

[0036] 酢酸9-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー4-エニル、アクリル酸9-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー4-エニル、メタクリル酸9-テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー4-エニル等のカルボニルオキシ基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー4-エン類；

[0037] テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー9-エン-4-カルボニトリル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー9-エン-4-カルボキサミド、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー9-エン-4, 5-ジカルボン酸イミド等の窒素原子を含む官能基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー9-エン類；

[0038] 4-トリメトキシリルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー9-エン、4-トリエトキシリルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー9-エン等のケイ素原子を含む官能基を有するテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}]ドデカー9-エン類。

[0039] 本発明のノルボルネン化合物付加重合体の数平均分子量(Mn)は、特に限定されないが、カラーフィルター用基板として用いる場合は、ポリスチレン換算で、通常、10, 000～500, 000、好ましくは、20, 000～450, 000、より好ましくは、50, 000～400, 000である。数平均分子量(Mn)が小さすぎると、機械的特性が低くて基板に成形することができない。他方、大きすぎると、溶液粘度が高すぎて、成形が困難となる。

[0040] 本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、耐熱性が高く、200～500°C、好ましくは220～450°C、より好ましくは240～400°Cのガラス転移温度を有する。これにより、本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、カラーフィルター用基板に好適である。

[0041] 本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、一般式(III)で表されるノルボルネン化合物単量体を必須成分として含有する一種又は複数種のノルボルネン化合物単量体を重合触媒の存在下に重合させることによって得ることができる。

重合触媒は、特に限定されないが、例えば、特表平11-505880号公報(国際公

開第96／37526号パンフレット)記載の[6—メトキシノルボルネン—2—イル—5—パラジウム(シクロオクタジエン)]ヘキサフルオロホスフェート等のパラジウム、リン及びハロゲン原子を含む重合触媒;国際公開第2000／20472号パンフレット記載の(アリル)パラジウムクロリドダイマー/トリシクロヘキシルホスфин/リチウムテトラキス(ペントフルオロフェニル)ボレート・2.5エーテル等のパラジウム、リン、ハロゲン原子及びホウ素を含む重合触媒;特開2001—098035号公報記載の(フェニル)パラジウムビス(トリフェニルホスфин)イオダイド/メチルアルミニオキサン等のパラジウム、リン、ハロゲン原子及びアルミニウムを含む重合触媒;等の第10族遷移金属触媒からなる重合触媒を好適なものとして挙げることができる。

[0042] これらの重合触媒は、第10族遷移金属原子とハロゲン原子とを必須成分として含有し、更に重合活性を向上させるために、好ましくは、リン原子を含有し、場合によって、アルミニウム原子、ホウ素原子及びイオウ原子からなる群から選ばれる少なくとも一つを含有する。

本発明においては、第10族遷移金属原子であるパラジウムとハロゲン原子とを必須成分として含有し、且つリン原子をも含有し、場合によって、アルミニウム原子、ホウ素原子及びイオウ原子からなる群から選ばれる少なくとも一つを含有する触媒系が特に好ましい。

[0043] 上記の方法で得られたノルボルネン化合物付加重合体にオレフィン性不飽和結合が存在することがあるが、このオレフィン性不飽和結合を水素化したものも、本発明のノルボルネン化合物付加重合体に含まれる。

水素化反応は、一般的に知られている方法、すなわち、水素化触媒存在下で水素と接触させて行なえばよい。水素化触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ルテニウム、ロジウム等の第8～10族遷移金属原子もしくはその化合物をカーボン、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、珪藻土等の多孔性担体に担持した固体触媒、又は、コバルト、ニッケル、パラジウム等の第4～10族の金属の有機カルボン酸塩、 β -ジケトン化合物と有機アルミニウム又は有機リチウムとの組み合わせやルテニウム、ロジウム、イリジウム等の錯体等の均一触媒が用いられる。

[0044] 重合後又は水素化反応後のノルボルネン化合物付加重合体は、重合触媒、水素

化触媒及びそれらの助触媒の残渣として、少なくとも、第10族遷移金属原子及びハロゲン原子を含有し、触媒の種類によって、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子及びイオウ原子からなる群から選ばれる少なくとも一つを含有する。

[0045] 本発明のノルボルネン化合物付加重合体において、周期表第10族遷移金属原子、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子及びイオウ原子の合計含有量は、重合体重量に対して50重量ppm以下、好ましくは40重量ppm以下、より好ましくは30重量ppm以下、特に好ましくは10重量ppm以下である。

重合体中に含有される周期表第10族遷移金属原子、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子及びイオウ原子の合計量が多すぎると、高温時に黄変したり、シートやフィルムにクラックが生じたりする。

また、本発明のノルボルネン化合物付加重合体において、ハロゲン原子の含有量が、重合体に対して、30重量ppm以下であることが好ましく、10重量ppm以下であることが特に好ましい。

また、本発明のノルボルネン化合物付加重合体において、リン原子の含有量が、重合体に対して、1重量ppm以下であることが好ましい。

[0046] [ノルボルネン化合物付加重合体の製造方法]

本発明の、周期表第10族遷移金属原子等の不純物含有量が少ないノルボルネン化合物付加重合体は、ノルボルネン化合物付加重合体を、有機溶媒中で、イオン交換性層状無機化合物と接触させることによって得ることができる。

[0047] イオン交換性層状無機化合物とは、原子又は原子団がイオン結合等によって配列して構成されるシート構造が、互いに弱い結合力で平行に積み重なった層状の結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。イオン交換性層状無機化合物の主成分は、ケイ酸、アルミナ及び水であり、このほかにFe, Mg, Ca, Na, K等が含まれる場合がある。イオン交換性層状無機化合物には、天然物も合成物も含まれる。

イオン交換性層状無機化合物の具体例としては、粘土鉱物が挙げられ、その具体例としては、カオリナイト、ディッカイト、ハロイサイト、ナクライト、ウンモ、蛇紋石、モンモリロナイト、クリストバライト、長石、ゼオライト、モレキュラーシーブ、マイカ、スメクタ

イト、バーミキュライト、リヨクデイ石、タルク、アロフェン、イモゴライト、ヒシングライト、パイロフィライト、パリゴルスカイト、ハイドロタルサイト等が挙げられる。

これらの粘土鉱物は、カオリン、ベントナイト、酸性白土、活性白土、木節粘土、ガイロメ粘土等の粘土の形態であってもよい。

- [0048] また、イオン交換性層状無機化合物の他の具体例として、 $\alpha-\text{Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha-\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha-\text{Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha-\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha-\text{Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha-\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma-\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma-\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma-\text{Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等の多価金属の結晶性酸性塩を挙げることもできる。
- [0049] これらのイオン交換性層状無機化合物のうち、アルミニウム並びに(マグネシウム及び/又は鉄)を構成元素として含有するものが好ましく、酸性白土及びハイドロタルサイトが特に好ましい。
- [0050] イオン交換性層状無機化合物とノルボルネン化合物付加重合体とを有機溶媒中で接触させる方法は、特に限定されないが、例えば、ノルボルネン付加重合体を有機溶媒溶液として、この溶液にイオン交換性層状無機化合物を添加して攪拌した後、不溶分をろ過により除去してノルボルネン化合物付加重合体溶液を回収する方法、イオン交換性層状無機化合物が充填された容器内にノルボルネン化合物付加重合体の有機溶媒溶液を流通させる方法等を挙げることができる。
- [0051] ノルボルネン化合物付加重合体の有機溶媒溶液の調製に用いられる有機溶媒は、ノルボルネン化合物付加重合体を溶解するものであれば、特に限定されない。具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素;シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素;ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル等の含窒素溶媒;ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類;ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン溶媒;等の溶媒を使用することができる。

これらの中でも、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、エーテル

類及びハロゲン溶媒が好ましい。

[0052] イオン交換性層状無機化合物と接触させるときの、ノルボルネン化合物付加重合体の有機溶媒溶液におけるノルボルネン化合物付加重合体の濃度は、特に限定されないが、0.1～50重量%が好ましく、0.2～45重量%がより好ましく、0.5～40重量%が特に好ましい。重合体の濃度がこの範囲内にあるときに、溶液粘度が適切なものとなり、取り扱いが容易で不純物除去工程の生産性が良好となる。

[0053] また、イオン交換性層状無機化合物とノルボルネン化合物付加重合体との有機溶媒中での接触を、水素雰囲気下で行なうと、重合触媒残渣がヒドリド化合物を形成してイオン交換性層状無機化合物と反応しやすくなり、重合触媒残渣の除去効率が向上するので好ましい。

イオン交換性層状無機化合物とノルボルネン化合物付加重合体溶液とを接触させる温度には特に制限はないが、一般には、−30℃～+300℃、好ましくは0℃～250℃である。接触時間は、1分間～200時間で、特に制限はない。

[0054] また、ノルボルネン化合物付加重合体溶液と接触させるイオン交換性層状無機化合物の量は、接触温度や接触時間により異なるが、一般的には、ノルボルネン化合物付加重合体に対して重量比で、0.1%～500%、好ましくは0.2%～200%である。

[0055] [成形品]

本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、これを成形して、光学部品、電気絶縁部品、電気・電子部品、電子部品封止剤、医療用器材、包装材料等の成形品とすることができる。

本発明の成形品の形態は、特に限定されないが、シート及びフィルムが代表的である。

本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、単独で成形品としてもよく、他の透明樹脂、例えば、環状オレフィン付加重合体、水素化された環状オレフィン開環重合体、 α −オレフィンと環状オレフィンとの付加共重合体、結晶性の α −オレフィン重合体、更にエチレンと炭素数が3以上の α −オレフィンとのゴム状共重合体、水素化されたブタジエン重合体、水素化されたブタジエン・スチレンブロック共重合体、水素化

されたイソプレン重合体等と、任意の割合で、併用してもよい。

[0056] 本発明のノルボルネン化合物付加重合体から成形品を成形するに際し、必要に応じて各種の添加剤を配合しても構わない。

このような添加剤としては、充填材、酸化防止剤、蛍光体、紫外線吸収剤、帯電防止剤、光安定剤、近赤外線吸収剤、染料や顔料等の着色剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、架橋剤等が挙げられる。

[0057] 充填材としては、ケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウム等の金属の酸化物等を挙げることができる。

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等を挙げることができる。

蛍光体は、光を受けて励起し、励起波長よりも長い波長の光を発光するものであり、例えば、光学素子を封止する場合に、光学素子が発光する青色領域から紫外線領域の波長を受けて、可視領域の波長を発光させるのに用いられる。

これらの添加剤の配合方法は、特に限定されない。

本発明のノルボルネン化合物付加重合体からなる成形品を得るには、公知の成形方法によればよい。

[0058] [シート又はフィルム]

本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、有機溶媒に容易に溶解する。従って、その有機溶媒溶液を、スチールベルトやキャリアーフィルム等の上に塗工又は流延し、その後、乾燥工程を経て成形品を得る溶液キャスト法により、シート又はフィルムとすることができる。

[0059] 本発明のノルボルネン化合物付加重合体の有機溶媒溶液をガラスクロス等の織布又は不織布に含浸後、乾燥して、織布又は不織布を含むシート又はフィルムとするともできる。

また、有機溶媒で本発明のノルボルネン化合物付加重合体を膨潤させた後、押出機で溶媒を蒸発させながら、該重合体をシート又はフィルムに成形・加工することもできる。

[0060] また、本発明のノルボルネン化合物付加重合体の有機溶媒溶液を型内に流し込ん

だ後、溶媒を蒸発させて成形することもできる。更に、有機溶媒溶液を特定の部品や基材に付着させた後、溶媒を蒸発させて成形することもできる。

更に、本発明のノルボルネン化合物付加重合体を他の熱可塑性樹脂と配合した重合体ブレンド組成物とし、これから、溶融押出機等を使用する溶融押出法により、シート又はフィルムとすることもできる。

[0061] シート又はフィルムの厚さは、使用目的によって選択できるが、通常、1～1,000 μm、好ましくは2～500 μmである。厚さがこの範囲内であるとき、シート又はフィルムの形成に要する時間が短く、得られるシート又はフィルムは強度に優れている。

[0062] 本発明のノルボルネン化合物付加重合体からなるシート又はフィルムは、光線透過率が、70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上であるので、カラーフィルター基板として好適に使用することができる。

本発明のノルボルネン化合物付加重合体は高い耐熱性を有し、第10族遷移金属原子、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子及びイオウ原子の含有量が少ないため、200～300°Cの高い製膜温度でも、シート又はフィルムが変形したり、黄変したり、クラックが発生したりすることがない。

[0063] [透明導電膜積層シート又はフィルム]

本発明のノルボルネン化合物付加共重合体からなるシート又はフィルムは、透明導電膜を積層したものであってもよい。

具体的には、無機酸化物、無機窒化物又は無機硫化物等の無機物、例えば、酸化インジウム・スズ(ITO)、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化チタン、硫化カドミウム、硫化亜鉛、セレン化亜鉛等を用いて、真空製膜法、例えば、スパッタリング法、蒸着法、CVD法等の製膜法により、透明導電膜を積層する。

透明導電膜の膜厚は、50～4,000 Åの範囲内で適宜選択することが可能である。

[0064] 本発明の透明導電膜積層シート又はフィルムは、光線透過率が70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上であるので、カラーフィルター基板として好適に使用することができる。

[0065] 本発明の透明導電膜積層シート又はフィルムにおいて、ノルボルネン化合物付加共重合体からなるシート又はフィルムと透明導電膜との間に、シート又はフィルムの平滑性や透明導電膜との密着性向上を目的として、接着層を設けてもよい。接着層は、樹脂ワニスを塗布し乾燥により溶剤を除去することで得られる。この際、溶剤除去後に成膜性を有する樹脂、即ち固形の樹脂を添加したワニスが均一塗布という観点から好ましい。このための樹脂の具体例としては、エポキシジアクリレート、ウレタンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート等のいわゆるアクリルプレポリマー等の光硬化性樹脂；o-クレゾールノボラック型、ビスフェノール型のエポキシ系や、ウレタン系、アクリル系、尿素系、メラミン系、不飽和ポリエステル系の熱硬化性樹脂；電子線硬化性樹脂；等が挙げられる。これらのうち、生産性、コストの点から光硬化性樹脂が好ましい。

基板に上記硬化樹脂被膜を形成させる方法としてはグラビアコート法、リバースロールコート法、キスロールコート法等があるが、いずれの方法を用いてもよい。

[0066] 本発明の透明導電膜積層シート又はフィルムは、透明導電膜とは反対側にガスバリア層を有していてもよい。ガスバリア層は、無機材料で形成しても有機材料で形成してもよい。使用可能な無機材料としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化インジウム等を、有機材料としてはポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリアミド等を挙げることができる。

ガスバリア層の膜厚は、無機材料の場合は100～2,000Å、有機材料の場合は500～10,000Åにすることが望ましい。

これらの無機材料は、スパッタリング法、イオンプレーティング法、抵抗加熱法、CVD法等の公知の手段により製膜することができる。また、有機材料の場合は、これを溶剤に溶解し、前記のようなコーティング法によって塗布して乾燥することにより製膜することができる。

また、シート又はフィルムとガスバリア層との間に接着層を設けてもよい。

更に、ガスバリア層上に、これを保護するための保護コート層を積層してもよい。保護コートは、前記接着層と同様の方法によって製膜することが好ましい。

[0067] [カラーフィルター]

本発明のカラーフィルター用基板の上にカラーフィルター層を積層することにより、カラーフィルターを得ることができる。積層方法としては、公知の顔料分散法、染色法、電着法、印刷法、転写法等を用いることができる。

例えば、顔料分散法では、本発明のカラーフィルター用基板上に、スパッタリング法又は真空蒸着法を用いて、金属クロム、酸化クロム、窒化クロム等のクロム化合物、ニッケルとタンクステン合金等の金属遮光膜によりブラックマトリックスを形成し、次いで、赤色の顔料を分散させた感光性樹脂組成物(カラーレジスト)をスピンドルコート法、ワイヤーバー法、フローコート法、ダイコート法、ロールコート法、スプレーコート法等により全面に塗布し、マスクを介して露光し、露光後に現像を行い、赤色画素を形成する。同様の手順で、青色及び緑色の画素についても塗布、露光及び現像を行い、3色の画素を形成させる。なお、3色の画素を形成する順番には、特に決まりはなく、任意に選択される。各画素間のブラックマトリックス部が凹(へこ)みとなる場合は、平滑化のために表面をエポキシ系樹脂、アクリル系樹脂等の透明樹脂で被覆して保護膜を形成してもよい。また、ブラックマトリックスを形成する際にも、上記した顔料分散法を採用してもよい。具体的には、黒色顔料を分散させた感光性樹脂(ブラックレジスト)を塗布、露光及び現像してもよい。

[0068] カラーレジスト及びブラックレジストの組成物の構成成分並びに塗布、露光及び現像の方法には、例えば、特開2004-51651号公報、特開2004-347831号公報等に記載されている構成成分及び方法を用いることができる。また、印刷法についても公知の方法を用いることができ、例えば、特開平6-347637号公報、特開平11-326622号公報及び特開2004-333971号公報に記載のインク及び印刷方法を用いることができる。

本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、レジスト、インク、現像液等の薬品に対して高い耐性を有するので、カラーフィルター積層工程で、基板が変形したり、クラックが発生したりすることがない。

[0069] 透明基板及びブラックマトリックス形成基板には、接着性等の表面物性改良のため、必要に応じ、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤やウレタン系樹脂等の各種樹脂の薄膜形成処理等を行なってもよい。各種樹脂の薄膜形成処理を行

なう場合、その膜厚は、通常0.01～10μm、好ましくは0.05～5μmの範囲である。

[0070] 本発明のカラーフィルターは、液晶表示装置のカラーフィルターとして使用することができる。更に、本発明の基板を用いて作製したカラーフィルターは、カラーディスプレー、液晶表示装置等の部品の一部として使用することもできる。

[0071] [光学部品]

本発明のノルボルネン化合物付加共重合体からなるシート又はフィルムは、カラーフィルター用基板のほか、導光板、保護フィルム、偏光フィルム、位相差フィルム、タッチパネル、透明電極基板、CD、MD、DVD等の光学記録基板、TFT用基板、液晶表示基板、有機EL表示基板等や光伝送用導波路、光学レンズ類、封止材等の光学部品として、好適に使用することができる。

上記偏光フィルムは、本発明のノルボルネン化合物付加共重合体からなるシート又はフィルムに接着層を介し又は介さないで、その少なくとも片面に偏光膜を積層したものである。

また、上記位相差フィルムにおいて、本発明のノルボルネン化合物付加共重合体からなるシート又はフィルムは、少なくとも一方向に1.1～4倍の延伸倍率で延伸したものであることが好ましい。

[0072] 本発明のノルボルネン化合物付加重合体からなる成形品は、光学部品のほか、電気絶縁部品、電気・電子部品、電子部品封止剤、医療用器材、及び包装材料にも使用することができる。

[0073] [電気絶縁部品]

本発明のノルボルネン化合物付加重合体からなる成形品は、耐熱性に優れ、第10族遷移金属原子、ハロゲン原子及びリン原子の含有量が少ないため、半田付け工程によって、熱変形することができなく、熱劣化による機械的特性の低下がないので、電気絶縁部品として最適である。

電気絶縁部品としては、電線・ケーブルの被覆材料、コンピューター、プリンター、複写機等のOA機器の絶縁材料、フレキシブルプリント基板の絶縁部品等を挙げることができる。特に、シート又はフィルムの形態の電気絶縁部品はフレキシブルプリント

基板として好適に用いられる。

[0074] [電気・電子部品]

電気・電子部品としては、容器、トレイ、キャリアテープ、セパレーション・フィルム、洗浄容器、パイプ、チューブ等や、半導体素子、光学素子(発光ダイオード等)の封止材、集積回路の封止材、オーバーコート材等に用いられる。

[0075] [電子部品封止材]

本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、耐熱性、低吸水性、透明性及び電気特性に優れるので、電子部品の封止材として有用である。電子部品としては、CPU、DRAM等の半導体チップを含む集積回路部品;ダイオード、トランジスタ、発光素子(LED等)等の半導体部品;抵抗器、コンデンサ、インダクタ、セラミックフィルター、サーミスタ等の一般電子部品を挙げることができる。中でも、青色LED素子、紫外発光LED素子や白色LED素子等のLED素子封止材、特にこれらの面実装型LEDの封止材として好ましい。

[0076] 電子部品の封止方法は、本発明のノルボルネン化合物付加重合体の有機溶媒溶液を封止したい電子部品に付着させて溶媒を蒸発除去することによって行なうことができる。この際、従来の封止方法である、ransfer成形法、ポッティング法又はコーティング法等を用いることができる。ransfer成形法の場合には、少量の有機溶媒を含有するノルボルネン化合物付加重合体固形分を加熱軟化後、電子部品が装着された金型に注入して成形し、少量の溶剤を蒸発除去する。ポッティング法の場合は、封止したい電子部品に高粘度のノルボルネン化合物付加重合体溶液を充填して乾燥させる。コーティング法においては、封止したい電子部品、特に電子基板等にノルボルネン化合物付加重合体溶液を、ロールコート法、カーテンコート法、スクリーン印刷法、スピンドルコート法、ディッピング法等の方法でコートし、溶媒を蒸発除去する。

[0077] [医療用器材]

医療用器材としては、薬品容器、アンプル、シリンジ、輸液用バッグ、サンプル容器、試験管、採血管、滅菌容器、パイプ、チューブ等に用いられる。

実施例

[0078] 以下に、重合例、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。実施例中の部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。

実施例及び比較例中の試験及び評価は以下の方法で行った。

[0079] (1) 重合体の重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)

テトラヒドロフラン又はクロロホルムを溶媒とするゲル・ペーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定する。

(2) 重合体の共重合比

1H -NMR測定により求める。

(3) 重合体中に含有される周期表第10族遷移金属原子、リン原子、アルミニウム原子及びホウ素原子の量

ICP-AES法により求める。

(4) 重合体中に含有されるハロゲン原子及びイオウ原子の量

重合体を燃焼した後、ハロゲンイオン又は硫酸イオン水溶液とし、カラムクロマトグラフィーを用いて求める。

(5) フィルム強度(折り曲げ時の割れ発生の有無)

トルエン溶液から調製した厚さ $100\ \mu m$ のフィルムを、 $200^{\circ}C$ の空気雰囲気下に、5分間放置した後、フィルムを中心で折り曲げて重ね合わせた時の折り曲げ部分の割れ発生の有無で、フィルム強度を評価する。

(6) ガラス転移温度(T_g)

動的粘弾性で測定される貯蔵弾性率 E' の屈曲点の温度で測定する。動的粘弾性の測定は、DMS6100(セイコーインスツルメント社製)を用い、測定周波数が $10Hz$ 、昇温速度が $5^{\circ}C/\text{分}$ 、加振モードが单一波形、加振振幅が $5.0\ \mu m$ のものを用いて貯蔵弾性率 E' の屈曲点の温度を測定する。

[0080] (重合例1)

(ノルボルネン／エチリデンノルボルネン共重合体の調製)

窒素置換したガラス反応器に、(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスфин)クロドO. 77部及びリチウムテトラキス[ペンタフルオロフェニル]ボレート1. 14部を入

れ、続けてトルエン2部を加え触媒液を調製した。

次いで、窒素置換した攪拌機付きの耐圧ガラス反応器に、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン1, 645部、5-エチリデンビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン901部、分子量調整剤としてスチレン261部及び重合溶媒としてトルエン5, 941部を仕込み、上記の触媒液を添加して重合を開始した。60°Cで3時間反応させた後、重合反応液を多量のメタノールに注いでポリマーを完全に析出させ、濾別洗浄後、50°Cで18時間減圧乾燥して重合体(1)2, 278部を得た。

得られた重合体(1)はトルエン、クロロホルム等に可溶であった。重合体(1)のMwは608, 000、Mnは196, 000で、重合体(1)中のビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン／5-エチリデンビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン組成比は、70／30(モル／モル)であった。Tgは287°Cであった。

[0081] (重合例2)

(ノルボルネン／トリエトキシシリルノルボルネン共重合体の調製)

窒素置換したガラス反応器に、(アリル)パラジウム(トリシクロヘキシルホスфин)クロド0. 15部及びリチウムテトラキス[ペンタフルオロフェニル]ボレート0. 23部を入れ、続けてトルエン1部を加え触媒液を調製した。

次いで、窒素置換した攪拌機付きの耐圧ガラス反応器に、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン376部、5-トリエトキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン256部、分子量調整剤としてスチレン156部及び重合溶媒としてトルエン1, 475部を仕込み、上記の触媒液を添加して重合を開始した。60°Cで3時間反応させた後、重合反応液を多量のメタノールに注いでポリマーを完全に析出させ、濾別洗浄後、50°Cで18時間減圧乾燥して重合体(2)521部を得た。

得られた重合体(2)はトルエン、クロロホルム等に可溶であった。重合体(2)のMwは781, 000、Mnは245, 000で、重合体(2)中のビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン／5-トリエトキシシリルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン組成比は、93／7(モル／モル)であった。Tgは380°Cであった。

[0082] (実施例1)

重合例1で得られた重合体(1)10部をトルエン200部に溶解した。得られた重合体

溶液(1)は僅かに黄色に着色していた。次に、ハイドロタルサイト(協和化学工業社製、商品名「キヨーワード500SN」)5部を加えて、攪拌機付きオートクレーブに導入し、水素圧1MPa、200°Cで5時間の条件で攪拌を行った。この重合体溶液(1)を吸引ろ過し、ハイドロタルサイトを除去した。ろ液は無色透明であった。

ろ液中のパラジウム原子、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子、及びイオウ原子の量は、重合体(1)に対する比率に換算して、それぞれ、表1に示すとおりであった。

[0083] [表1]

		実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
重合体		(1)	(1)	(2)	(2)
精製処理		あり	なし	あり	なし
重合体中の触媒残渣 (重量ppm)	パラジウム	1. 3	52	6. 5	49
	ハロゲン	2. 1	139	2. 3	36
	リン	0. 5	12	0. 6	9
	アルミニウム	0	0	0	0
	ホウ素	0. 5	5	0. 5	3
	イオウ	0	0	0	0
	合計	4. 4	208	9. 9	97

[0084] (実施例2)

重合例2で得られた重合体(2)10部をトルエン200部に溶解した。得られた重合体溶液(2)は僅かに黄色に着色していた。次に、酸性白土(和光純薬工業社製)5部を加えて、攪拌機付きセパラブルフラスコに導入し、窒素置換後、常圧で、120°C、5時間の条件で攪拌を行った。この重合体溶液(2)を吸引ろ過し、酸性白土を除去した。ろ液は無色透明であった。

ろ液中のパラジウム原子、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子、及びイオウ原子の量、重合体(2)に対する比率に換算して、それぞれ、表1に示すとおりであった。

[0085] (比較例1)

重合例1で得られた重合体(1)について、精製処理せずに、パラジウム原子、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子、及びイオウ原子の量を評価した結果を表1に示す。

[0086] (比較例2)

重合例2で得られた重合体(2)について、精製処理せずに、パラジウム原子、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子、及びイオウ原子の量を評価した結果を表1に示す。

[0087] (実施例3)

実施例1で得られた重合体溶液(1)を、10%に濃縮した後、平坦なテトラフルオロエチレンポリマーのシート上にキャストし、室温で24時間、空気気流下において、トルエンを蒸発除去した後、80°Cで24時間、真空乾燥して、膜厚100 μmのフィルム(1)を得た。

得られたフィルム(1)を空気雰囲気下、200°Cで5分間放置した後、その透明性及びフィルム強度(折り曲げ時の割れ発生の有無)を評価した。結果を表2に示す。

[0088] [表2]

	実施例3	比較例3	実施例4	比較例4
重合体溶液	(1)	(1)	(2)	(2)
キャストフィルム	(1)	(C1)	(2)	(C2)
透明性	無色透明	黄変	無色透明	黄変
フィルム強度 (折り曲げ時の割れ発生の有無)	なし	あり	なし	あり

[0089] (実施例4)

実施例2で得られた重合体溶液(2)を用いて、実施例3と同様にして、フィルム(2)を得、その透明性及びフィルム強度(折り曲げ時の割れ発生の有無)を評価した。結果を表2に示す。

[0090] (比較例3)

重合例1で得られた重合体(1)をトルエンに溶解して得られた重合体溶液(1)を、そのまま、精製処理せずに用いた以外は、実施例3と同様にキャストフィルム(C1)を作製し、空気雰囲気下、200°Cで5分間放置した。キャストフィルム(C1)の透明性、フィルム強度(折り曲げ時の割れ発生の有無)を評価した結果を表2に示す。

[0091] (比較例4)

重合例1で得られた重合体(1)に代えて重合例2で得られた重合体(2)を用いるほかは、比較例1と同様にしてキャストフィルム(C2)を作製した。

得られたフィルム(C2)を空気雰囲気下、200°Cで5分間放置した後、その透明性及びフィルム強度(折り曲げ時の割れ発生の有無)を評価した。結果を表2に示す。

[0092] 表1及び表2の結果から分かるように、重合後に精製処理を行なわなかった場合は、重合体中の周期表第10族遷移金属原子、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子及びイオウ原子の合計含有量が、208重量ppm(比較例1)及び97重量ppm(比較例2)と多く、これを成形して得られるフィルムは熱処理後に黄変し、フィルムの機械的強度も悪化する(比較例3及び4)。これに対して、本発明のノルボルネン化合物付加重合体は、周期表第10族遷移金属原子、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子及びイオウ原子の合計含有量が、50重量ppm以下であり、これから得られる成形品であるフィルムは、熱処理後も透明性に優れ、機械的強度にも優れていることが分かる。

[0093] (実施例5)

重合度2,400、厚さ75 μ mのポリビニルアルコールフィルムを、ヨウ素とヨウ化カリウムとを配合した40°Cの染色浴に浸漬して染色処理を行なった後、ホウ酸とヨウ化カリウムとを添加した60°Cの酸性浴中で総延伸倍率が5.3倍となるように延伸処理と架橋処理を行なった。水洗処理をした後、40°Cで乾燥して、厚さ28 μ mの偏光膜を得た。

得られた偏光膜の両面に、アクリル系接着剤(住友スリーエム社製、商品名「dp-8005クリア」)を介して、実施例3で得られた膜厚100 μ mのノルボルネン化合物付加重合体フィルム(1)を、各1枚貼り合せて偏光フィルムを得た。

得られた偏光フィルムを空気雰囲気下、200°Cで5分間放置した後、その透明性及びフィルム強度(折り曲げ時の割れ発生の有無)を評価したところ、フィルムの黄変はなく、折り曲げ時の割れ発生はなかった。

[0094] (実施例6)

実施例3で得られた膜厚100 μ mのノルボルネン化合物付加重合体フィルム(1)を窒素雰囲気下、285°Cで、1.5倍の延伸倍率で一軸方向に延伸して、位相差フィルムを得た。

得られた位相差フィルムを空気雰囲気下、200°Cで5分間放置した後、その透明性

及びフィルム強度(折り曲げ時の割れ発生の有無)を評価したところ、フィルムは無色透明であり、折り曲げ時の割れ発生はなかった。

請求の範囲

- [1] 置換基を有するノルボルネン化合物単量体に由来する繰返し構造単位を必須成分とするノルボルネン化合物付加重合体であって、周期表第10族遷移金属原子、ハロゲン原子、リン原子、アルミニウム原子、ホウ素原子及びイオウ原子の合計含有量が、50重量ppm以下であるノルボルネン化合物付加重合体。
- [2] ハロゲン原子の含有量が30重量ppm以下である請求の範囲第1項に記載のノルボルネン化合物付加重合体。
- [3] リン原子の含有量が1重量ppm以下である請求の範囲第1項又は第2項に記載のノルボルネン化合物付加重合体。
- [4] 周期表第10族遷移金属原子、ハロゲン原子及びリン原子を必須成分とする触媒を使用して重合されたものである請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載のノルボルネン化合物付加重合体。
- [5] 周期表第10族遷移金属がパラジウムである請求の範囲第4項に記載のノルボルネン化合物付加重合体。
- [6] 置換基を有するノルボルネン化合物単量体に由来する繰返し構造単位を必須成分とするノルボルネン化合物付加重合体とイオン交換性層状無機化合物とを有機溶媒中で接触させることからなる請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載のノルボルネン化合物付加重合体の製造方法。
- [7] 置換基を有するノルボルネン化合物単量体に由来する繰返し構造単位を必須成分とするノルボルネン化合物付加重合体とイオン交換性層状無機化合物との有機溶媒中の接触を水素雰囲気下で行なう請求の範囲第6項に記載のノルボルネン化合物付加重合体の製造方法。
- [8] イオン交換性層状無機化合物が、アルミニウム並びに(マグネシウム及び／又は鉄)を構成元素として含有するイオン交換性層状無機化合物である請求の範囲第6項又は第7項に記載のノルボルネン化合物付加重合体の製造方法。
- [9] 請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載のノルボルネン化合物付加重合体からなる成形品。
- [10] シート又はフィルムの形態を有する請求の範囲第9項に記載の成形品。

- [11] 透明導電膜が積層されているシート又はフィルムの形態を有する請求の範囲第10項に記載の成形品。
- [12] 請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載のノルボルネン化合物付加重合体からなるカラーフィルター用基板。
- [13] シート又はフィルムの形態を有する請求の範囲第12項に記載のカラーフィルター用基板。
- [14] 請求の範囲第12項又は第13項に記載のカラーフィルター用基板を用いてなるカラーフィルター。
- [15] 請求の範囲第9項の成形品からなる光学部品、電気絶縁部品、電気・電子部品、電子部品封止剤、医療用器材又は包装材料。
- [16] 透明導電膜が積層された又は積層されていない請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載のノルボルネン化合物付加重合体のシート又はフィルムから成る液晶表示基板。
- [17] 透明導電膜が積層された又は積層されていない請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載のノルボルネン化合物付加重合体のシート又はフィルムの少なくとも片面に、接着層を介して又は介さないで偏光膜を積層して成る偏光フィルム。
- [18] 透明導電膜が積層された又は積層されていない、少なくとも一方向に1.1～4倍の延伸倍率で延伸された、請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載のノルボルネン化合物付加重合体のシート又はフィルムから成る位相差フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F232/08(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08F6/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F232/08, B32B27/00, C08F6/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-294615 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 23 October, 2001 (23.10.01), Claims & US 2001056051 A1 & SG 100675 A1	1-5
Y	JP 7-109310 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 25 April, 1995 (25.04.95), Claims (Family: none)	6-18
Y	JP 2001-163958 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 June, 2001 (19.06.01), Claims (Family: none)	6-18

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 September, 2006 (15.09.06)

Date of mailing of the international search report
26 September, 2006 (26.09.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316840

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-158225 A (Mitsubishi Chemical Corp.) , 15 June, 1999 (15.06.99), Claims (Family: none)	6-18
Y	JP 2005-145855 A (Mitsui Chemicals, Inc.) , 09 June, 2005 (09.06.05), Claims (Family: none)	6-18
Y	JP 5-132523 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.) , 28 May, 1993 (28.05.93), Claims (Family: none)	6-18
Y	JP 2003-40929 A (JSR Corp.) , 13 February, 2003 (13.02.03), Claims & WO 02/59168 A1 & KR 2002086676 A & EP 1364975 A1 & US 2004063873 A1 & AU 2002228338 A1 & TW 593377 A	1-18
Y	JP 2000-169517 A (Nippon Zeon Co., Ltd.) , 20 June, 2000 (20.06.00), Claims (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C08F232/08(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08F6/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C08F232/08, B32B27/00, C08F6/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-294615 A (富士電機株式会社) 2001.10.23, 特許請求の範囲	1-5
Y	& US 2001056051 A1 & SG 100675 A1	6-18
Y	JP 7-109310 A (日本合成ゴム株式会社) 1995.04.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6-18
Y	JP 2001-163958 A (日立化成工業株式会社) 2001.06.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6-18

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.09.2006

国際調査報告の発送日

26.09.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

4J

8416

中島 康子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 11-158225 A (三菱化学株式会社) 1999. 06. 15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6-18
Y	JP 2005-145855 A (三井化学株式会社) 2005. 06. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6-18
Y	JP 5-132523 A (出光興産株式会社) 1993. 05. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6-18
Y	JP 2003-40929 A (ジェイエスアール株式会社) 2003. 02. 13, 特許請求の範囲 & WO 02/59168 A1 & KR 2002086676 A & EP 1364975 A1 & US 2004063873 A1 & AU 2002228338 A1 & TW 593377 A	1-18
Y	JP 2000-169517 A (日本ゼオン株式会社) 2000. 06. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18